

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-227651

(43)Date of publication of application : 17.08.1992

(51)Int.Cl.

C08L 27/06
B29C 45/00
C08J 5/18
C08K 3/00
C08K 5/00
C08K 7/04
C08L 27/06
C08L 27/06
// (C08L 27/06)
C08L 33:00)
(C08L 27/06)
C08L 25:04)
B29K 27:06
C08L 27:06

(21)Application number : 03-096120

(71)Applicant : ROHM & HAAS CO

(22)Date of filing : 03.04.1991

(72)Inventor : PARKER HSING-YEH

(30)Priority

Priority number : 90 505081 Priority date : 04.04.1990 Priority country : US

(54) POLYMER BLEND INCLUDING IONOMERS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide improved polyvinyl chloride compsns. containing ionomeric additive polymers and a process for producing such compsns.

CONSTITUTION: The polymer blend is characterized by containing a vinyl chloride polymer (a) and an additon polymer (b) containing at least 30 pts.wt. of at least a unit derived from at least one alkyl acrylate or methacrylate, 0-70 pts.wt. of a unit derived from at least one other vinyl or vinylidene monomer and about 0.5-10 pts.wt. per 100 pts.wt. of all other units of the additon polymer of a unit derived from unsaturated acid partly or perfectly present in a form of an alkali, alkaline earth or transition metal salt.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227651

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L E V	9168-4 J		
B 2 9 C 45/00		7344-4 F		
C 0 8 J 5/18	C E V	8517-4 F		
C 0 8 K 3/00	K G E	7167-4 J		
5/00	K G P	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数35(全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-96120	(71) 出願人	590002035
(22) 出願日	平成3年(1991)4月3日		ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAN Y
(31) 優先権主張番号	5 0 5 0 8 1		アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ ルフィア、インディペンデンス モール ウエスト (番地なし)
(32) 優先日	1990年4月4日	(72) 発明者	シンガーイー・バーカー アメリカ合衆国ペンシルベニア州18968. ホランド、ジョイスキルマードドライブ11
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アイオノマーを含むポリマーブレンド

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 アイオノマーの付加重合体を含む改良されたポリ(塩化ビニル)組成物、および該組成物を製造する方法。

【構成】 a. 塩化ビニルの重合体; b. アルキル基が炭素原子数1~12である、少なくとも1種のアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルから誘導される単位を少なくとも30重量%、少なくとも1種の他のビニルまたはビニリデン単量体から誘導される単位を0~70部、不飽和酸が部分的乃至完全にアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属塩の形にある、不飽和酸から誘導される単位を、付加重合体の他のすべての単位の100部当たり約0.5~約10部含む付加重合体を含んでなることを特徴とする組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a. 塩化ビニルの重合体；

b. アルキル基が炭素原子数1〜12である、少なくとも1種のアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルから誘導される単位を少なくとも30重量%、少なくとも1種の他のビニルまたはビニリデン単量体から誘導される単位を0〜70部、不飽和酸が部分的乃至完全にアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属塩の形にある、不飽和酸から誘導される単位を、付加重合体の他のすべての単位の100部当たり約0.5〜約10部を含む付加重合体を含んでなることを特徴とする組成物。

【請求項2】 射出成形条件で測定したとき、付加重合体を欠く塩化ビニルの重合体の溶解粘度と同等または以下の溶解粘度を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 塩化ビニルの重合体が塩化ビニルのホモポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 塩化ビニルの重合体が塩化ビニルから誘導される単位少なくとも80重量%およびプロピレン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、またはアクリル酸低級アルキルの1つまたはそれ以上から誘導される単位20重量%までを含む共重合体である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 塩化ビニルの重合体が約40,000〜約120,000の重量平均分子量を有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】 塩化ビニルの重合体が約50〜約60のフィッゲンチャーK値を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 組成物が塩化ビニルの重合体100部当たり約2〜約10部の付加重合体を含む請求項1記載の組成物。

【請求項8】 メタクリル酸アルキルがメタクリル酸メチルである請求項1記載の組成物。

【請求項9】 アクリル酸アルキルがアクリル酸n-ブチルである請求項1記載の組成物。

【請求項10】 不飽和酸がカルボン酸である請求項1記載の組成物。

【請求項11】 不飽和カルボン酸がメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、 α -メチレン- γ -メチルアジピン酸、およびアクリロキシプロピオン酸からなる群から選ばれた請求項10記載の組成物。

【請求項12】 不飽和カルボン酸がメタクリル酸である請求項11記載の組成物。

【請求項13】 アルカリ塩がナトリウム塩である請求項1または12記載の組成物。

【請求項14】 付加重合体の分子量が約5000〜約100,000である請求項1記載の組成物。

【請求項15】 射出成形条件で混和しないかまたは部分的に混和しない形態を有する請求項2記載の組成物。

【請求項16】 付加重合体が更にメタクリル酸のエス

テル、アクリル酸のエステル、ビニル芳香族単量体、飽和酸のビニルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸、またはアクリル酸の1種以上から誘導される単位を含む請求項1記載の組成物。

【請求項17】 付加重合体が多段重合体の1つの段階にある請求項1、2または15記載の組成物。

【請求項18】 他のどの段階の重量平均分子量も約100,000以下である請求項17記載の組成物。

【請求項19】 付加重合体の段階が多段重合体の重量の少なくとも50%にある請求項17記載の組成物。

【請求項20】 もう1つの段階の多段重合体が約60℃以上のガラス転移温度を有する重合体である請求項17記載の組成物。

【請求項21】 もう1つの段階がメタクリル酸メチルから誘導される単位から主に生成される重合体である請求項20記載の組成物。

【請求項22】 組成物が更に耐衝撃性改良剤、潤滑剤、熱安定剤、可塑剤、表面変成剤、有機顔料、熱変形改良添加剤、有機染料、または離型剤の1種以上を含む請求項1記載の組成物。

【請求項23】 組成物が更に無機または有機充填剤または繊維を含む請求項1または22記載の組成物。

【請求項24】 請求項22記載の組成物から形成されるフィルム、シート、押出または成形物。

【請求項25】 請求項23記載の組成物から形成されるフィルム、シート、押出または成形物。

【請求項26】 成形物が射出成形される請求項24記載の組成物。

【請求項27】 成形物が射出成形される請求項25記載の組成物。

【請求項28】 塩化ビニルの重合体から主に構成される射出成形物を製造する方法において、

a. 塩化ビニルの重合体100部当たり、アルキル基が炭素原子数1〜12である、アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキル少なくとも1種から誘導される単位の少なくとも30重量%、他のビニルまたはビニリデン単量体少なくとも1種から誘導される単位を約70部、および不飽和酸が部分的乃至完全にアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属塩の形にある不飽和酸の付加重合体の他のすべての単位の100部当たり約0.5〜約10部を含む付加重合体約2〜約10部と、塩化ビニルの重塩体を配合する工程。

b. 同時に塩化ビニルの重合体用の熱安定剤を配合する工程。

c. 配合物を射出成形装置に装入する工程。

d. 配合物を溶融状態で転換させる工程。

e. 溶融状態の配合物を密閉型中に射出させる工程。

f. 成形物を型から取り出す工程を含んでなる改良製造方法。

【請求項29】 溶融状態で測定したとき、溶解粘度が

3

付加重合体を欠く塩化ビニルの重合体の熔融粘度と同等または以下である請求項2記載の方法。

【請求項30】 配合物が溶融状態で混合しないかまたは部分的に混合しない形態を示す請求項28記載の方法。

【請求項31】 付加重合体が多段重合体の1つの段階である請求項28記載の方法。

【請求項32】 塩化ビニルの重合体から主に構成される射出成形物を製造する方法において、

- a. 塩化ビニルの重合体と塩化ビニルの重合体の100部当り、アルキル基が炭素原子数1~12である、アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルの少なくとも1種から誘導される単位の少なくとも30重量%、他のビニルまたはビリデン単量体少なくとも1種から誘導される単位を0~約70部、および不飽和酸が部分的乃至完全にアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属塩の形にある不飽和酸を、付加重合体の他のすべての単位の100部当り約0.5~約10部含む付加重合体約2~約10部とを配合する工程、
- b. 同時に塩化ビニルの重合体用熱安定剤、および耐衝撃性改良剤、潤滑剤、熱安定剤、可塑剤、表面変成剤、有機顔料、有機染料、離型剤、または無機もしくは有機充填剤または繊維の少なくとも1種を配合する工程、
- c. 配合物を射出成形装置に装入する工程、
- d. 配合物を溶融状態に転換させる工程、
- e. 溶融状態の配合物を密閉型中に射出させる工程、
- f. 成形物を型から取りはずす工程を含んでなる改良製造方法。

【請求項33】 溶融状態で測定したとき、熔融粘度が付加重合体を欠く塩化ビニルの重合体の熔融粘度と同等または以下である請求項32記載の方法。

【請求項34】 配合物が溶融状態で混和しないかまたは部分的に混和しない形態を示す請求項32記載の方法。

【請求項35】 付加重合体が多段重合体の1つの段階である請求項32記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は改良されたポリ(塩化ビニル)重合体組成物、特に射出成形に適した組成物、および該組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決すべき課題】 硬質ポリ(塩化ビニル)、すなわち、少なくとも80重量%の塩化ビニル単位を含む可塑性を少し含まないかまたは全く含まない重合体の加工は、重合体の加工助剤の使用なしに成し遂げることは極めて困難であることが知られている。ポリ(塩化ビニル) (PVC) 100部当り約0.1~約10部、更に普通には約0.5~約10phr (PVC100部当りの部数) の濃度で使用されると

4

き、前記加工助剤は加熱下でPVCに流動をもたらしてミルロールまたは他の類似した混合機上に熱可塑性の革のような状態をPVCにもたらす。加工助剤はその上PVCを高め、断おおよび温度の必要なく溶融熱可塑性状態に押出機中で処理することを可能ならしめる。それらはその上加工製品に附滑る、均一な表面を付与する。

【0003】 PVC用加工助剤の全体的記述はJohn T. Lutz Jr., 編 “熱可塑性重合体の添加剤、理論と実際”、Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988(R. P. PetrichおよびJohn T. Lutz, Jr. の章) 並びにR. B. SeymourおよびR. D. Deann編 “重合体の複合材料の歴史”、VNC Science Press BV, オランダ, 1987(D. L. Dunkelbergerの章) に見出すことができる。

【0004】 加工助剤として特に有用なものはメタクリル酸メチルから誘導される単位から主に構成される高分子量重合体であって、約30年間市販されてきた。これらの添加剤は最終加工PVC物体から予期される熱変形温度、引張強度および耐衝撃性のような重要な物理的性質を減じないことにおいて特に有用である。

【0005】 それらがある1つの欠陥は、低濃度で使用されてさえも、高分子量の重合体は結果として生じる混合物の熔融粘度を保持または増大させることである。これは特に型充填の容易さのために低粘度の溶融物であることを望まれる射出成形の応用に望ましくない。加工助剤の分子量の低下は混合物の熔融粘度を低下させるが、最終加工物体の熱変形温度を犠牲にすることがある。

【0006】 同様の効果(低下した熱変形温度の犠牲での改善された流動)は可塑剤のような他の非重合体の添加剤を用いた時、または低分子量PVCもしくはPVC共重合体で使用されるときに見出される。

【0007】 加工するために加熱することによって高分子量重合体の混合物が異常に低い熔融粘度を示し、冷却することによる高分子量重合体から期待される性能を依然として反対にさせる、本明細書中で探し求める効果は、冷却することによって重合体マトリックスと相溶でき、依然として加熱することによってマトリックス重合体を溶融および可塑化させる“固体溶媒”の使用によってある限定された重合体系において成し遂げられる。前記“固体溶媒”はめったになく、PVCに対して知られていなく、なお溶媒による抽出性、その中に包装される材料の味および臭いに対する貢献、または耐久性の欠如のような、最終用途の応用に欠陥を示す。

【0008】 第2の接近方法は加工でメソフェースを形成する液晶性重合体を添加剤として使用することである。前記の特定の共重合体は、高容積低コストの熱可塑性で低加工コストのレオロジー的挙動を変更するための、本明細書の目的のためには費用がかりすぎる。

【0009】 このように中間~高分子量PVCの熱変形温度および強靱性のような物理的性質を維持し、一方高

業的に実用的かつ温度、時間および圧力の安全な条件のもとで成形ができる有用な物体に射出成形でPVCを加工させることができる添加剤に対し長い切実な要望があった。

【0010】

【発明の概要】本発明は、アクリル系またはメタクリル系単量体と酸基がアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属で部分的にまたは完全に中和されている酸官能性を持つ単量体との特定の共重合体が、低粘度でPVCまたは塩化ビニルのコポリマーの加工に有用で、低下した粘度を得、依然良好な流動および溶融性を可能ならしめ、それだけでなく配合物が冷却されるとき所望の物理的性質を示すことを発見した。

【0011】具体的に、本発明者は、アルキル基が炭素原子数1~12である少なくとも1種のアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルから誘導された単位を少なくとも30重量%、少なくとも1種の他のビニルまたはビニリデン単量体から誘導された単位を0~約70部、および付加重合体の他のすべての単位（すなわち、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、および他のすべての単量体から誘導された）の100部当り、部分的乃至完全にそのアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属塩の形にある不飽和酸から誘導される単位を約0.5~約10部含む付加重合体の有用性を発見した。好ましい組成物においても、その組成物の溶融粘度は、射出成形条件のもとで測定したとき、付加重合体を欠く塩化ビニルの重合体の溶融粘度と同等または以下である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明を要約したもので、今度は本発明を次の明細書および非限定的実施例を参照して詳細に議論することにする。

【0013】PVCすなわち“塩化ビニルの重合体”によって塩化ビニルのホモポリマー、または少なくとも80重量%の塩化ビニルから誘導される単位と約20重量%までの1種以上のビニル単量体との共重合体を意味する。前記単量体は α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレンなど、ビニルエステル、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなど、塩化ビニリデン、アクリル酸アルキル、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸ラウリルなど、ビニル芳族単量体、たとえばスチレン、ビニルトルエンなど、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド、たとえばN-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、もしくはマレイミド、またはメタクリル酸アルキル、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸セチルなどでありうる。その商業的人手性、熱安定性、および着色性に関して好ましいものは、約20重量%までのプロピレン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、またはアクリル酸低級アルキルの1種以上から誘導される単位との共重

合体である。

【0014】“塩化ビニルの重合体”により更に塩素化ポリ（塩化ビニル）が挙げられ、それはまた本発明の付加重合体と混合されるとき改良された加工性を証明するであろう。

【0015】しかしながら、熱にさらすことが起りうるほとんどの用途に対しては、塩化ビニルのホモポリマーまたはスチレン、 α -メチルスチレン、マレイミドなどのようなそのホモポリマーが高いガラス転移温度を有する単量体との共重合体を使用することが、配合物に高い値の熱変形温度を得るようにするために好ましい。価格および入手性に関して特に好ましいものは塩化ビニルのホモポリマーである。塩化ビニルの重合体はどの既知の方法によっても調製できるが、好ましいのは塊状重合と懸濁重合である。

【0016】本発明の配合物に広範囲の分子量のポリ（塩化ビニル）ホモまたは共重合体（以後PVCと称する）成分が予見されるが、配合物の主要な用途は射出成形用であらう。約40,000~約120,000の重量平均分子重量範囲が射出成形に好ましいと信じられる。その分子量以上では、重合体の添加剤を使用してさえ、溶融物は十分容易に流動しなく、または過剰の圧力もしくは非常に高過ぎる加工温度を必要とするので、良好な外観の成形部品を得ることができないし、一方その範囲以下では、成形された配合物の物理的性質は不満足であらう。しかしながら、他の分子量のPVC樹脂は射出成形用途に使用できる。

【0017】市販のPVC樹脂の分子量は必ずしも直接的に利用できないので溶液の粘度測定によって決定されたフィッゲンチャー（Fikentscher）K値によって示される。約50~約60のフィッゲンチャーK値が射出成形の目的にとって好ましい。

【0018】本発明者が“アクリル系アイオノマー”と称する、本発明の付加重合体の量は、選ばれる加工条件および使用されるPVCの分子重量に依存して変るものである。ほとんどの用途について、配合物は塩化ビニルの重合体100部当り約1~約20部の付加重合体（アクリル系アイオノマー）を含むが、更に高いかまたは低い濃度がある種の状況で使用できる。配合物の物理的性質を減らすことなく最も良くつり合いのとれた効果にとって好ましいのは約2~約10部の付加重合体である。

【0019】付加重合体の組成は上記に定義した限度内で広く変化しうる。特定の目的のためには、付加重合体は、更にガラス繊維を含む組成物におけるような、塩化ビニル重合体と混合されることが望ましい。ここに（メタ）アクリル酸アルキルはメタクリル酸メチルであることが好ましい。物理的性質に有害に影響することなく配合物の溶融粘度を低下させるような他の目的のためには、混合しないかまたは部分的に混合しない付加重合体が更に効率が良いから好ましい。ここで（メタ）アクリ

ル酸アルキルがアクリル酸 α -ブチルであることが好ましい。

【0020】このように“アクリル系アイオノマー”は、少なくとも30重量%のメタクリル酸アルキル、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 α -ドデシルなど、またはアクリル酸アルキル、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 α -ブチル、アクリル酸 α -セプチル、アクリル酸 α -2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシルから誘導された単位を含む共重合体から構成される。共重合体は更に他のすべての単位の100部当り、不飽和酸が部分的に乃至完全にアルカリ、アルカリ土類、または遷移金属塩の形にある、不飽和酸から誘導される単位約0.5〜約10部を含む。

【0021】不飽和酸および/またはそのアルカリ、アルカリ土類または遷移金属塩はアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルと共重合できなければならない。アルカリはナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムおよびルビジウムを包含するが、そのうちナトリウムとカリウムが好ましい。アルカリ土類はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムを包含するが、そのうちカルシウムとマグネシウムが好ましい。遷移金属はクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、カドミウム、ランタニウム、タンタルウムおよび水銀を包含するが、そのうち亜鉛が好ましい。酸基はブロック酸基の部分的加水分解または熱分解、たとえばメチルエステルの加水分解または第三ブチルエステルの熱分解によって誘導される。

【0022】しかしながら、最も便利なのは不飽和酸として共重合される適切な不飽和酸含有単量体の共重合による前述のものを導入させること、次いで塩を生成するために後処理することであり、または代わりに塩として直接共重合してもよい。不飽和は好ましくは酸基と、メタクリル酸、マレイン酸エチルなどのように共役されるが、共重合が容易に進行する。p-ビニルベンゼンスルホン酸またはアシロキシプロピオン酸のように酸基から遠く隔てることもできる。不飽和酸はスチレンスルホン酸のようなスルホン酸、メタクリル酸 β -硫酸エチルのような部分的エステル化硫酸、スチレンスルホン酸のようなホスホン酸、アクリル酸 β -リン酸エチルのようなリン酸でありうる。

【0023】混合および入手性の容易さのため好ましいものは、不飽和が容易に進行する、その中間体、容易に入手できる前駆体、たとえば不飽和酸無水物である。包含されるものはアクリル酸、メタクリル酸、 α -フェニルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、モノアルキルマレ酸、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、 α -メチレン- δ -メチルアジピン酸、アシロキシ

プロピオン酸、p-ビニル安息香酸、モノビニルアジピン酸、無水マレイン酸などである。混合物のガラス温度の保持、入手性、混合の容易さのために特に好ましいものはメタクリル酸である。

【0024】共重合される不飽和酸から誘導される単位の完全な中和は必要ではない。少なくとも約10%〜約100%が中和されることが好ましく、現在まで研究された用途にとっては約100%の中和が特に好ましい。最適中和度は、PVCの分子量およびアイオノマーの分子量と組成に依存して、特定のPVCと含まれるアクリル系アイオノマーに対して決定されなければならない。

【0025】ビニルまたはビニリデン単量体による、他の不飽和単量体から誘導される単位も利用される。そのようなものとしてはメタクリル酸の他のエステル、アクリル酸のエステル、ビニル芳香族単量体、飽和酸のビニルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸またはアクリル酸、後者は中和されていない、などが挙げられる。価格および少ししか混合しない共重合体を創り出す可能性の理由で、スチレンが好ましいモノマーである。

【0026】第二の(メタ)アクリル酸アルキルを含むターモノマーは、付加重合成分とPVCとの混和性を調節するのに有用である。特定の射出成形用途のために、付加重合体がPVCと混合しないかまたはほんの部分的に混合するなら、加工と物理的性質(熱変形、耐脆化性)の更に良好な約合いが生じると信じられる。

【0027】付加重合体の分子量は重要である。すなわち、高過ぎるなら、PVC配合物の溶融粘度は加工、成形および/または形成操作における良好な流動のために十分に低下しなく、一方分子量が低過ぎるなら、PVC配合物は脆化したり配合物の貧弱な流動が生じる。アクリル系アイオノマーの分子量はゲル透過クロマトグラフィーによって測定され、重量平均分子量として報告される。5000〜400,000の値が好ましいが、特に低下した溶融粘度が重要でない場合は、有用な組成物が400,000以上の分子量のアイオノマーの添加剤を使用して調整される。主にメタクリル酸メチルから調製されるアイオノマーのような混合しうる重合体にとっては、分子量が約100,000以下であることが好ましい。

【0028】射出成形の目的のためには、付加重合体が射出成形工程の間中塩化ビニルの重合体と部分的にまたは完全に混合しないことが好ましい。付加重合体と塩化ビニルの重合体は、少なくとも射出成形工程の溶融状態では、そして多分溶融物が冷却されるときでさえも混合しない形態を示すであろう。混合しない形態はそれ自身透明性の低下、または顕微鏡検査による1相以上の検出、またはたとえば示差走査熱量測定による1以上のガラス温度の検出を示すであろう。部分的に混合しない形態は同様の方法でそれ自身を示すであろうが、たとえば

9

ガラス温度は別々に測定されるときに対応する相のガラス温度ではないが、その代わりにその値の若干の希釈または変更に気づくであろう。

【0029】付加重合体は、他の主要な性質に有害に影響することなく、それが配合物の溶解粘度を低下させるように機能する限りはそれ自体加工助剤として機能する必要がある。そのときは配合物を流動および加工することを助けるために少量のPVC用の従来の加工助剤を加えることが必要である。好ましいのはアクリル系アイソノマーが加工助剤としても機能する場合である。

【0030】アクリル系単量体は溶液、塊状、乳化、または懸濁重合のようなどのようないづれかの調製方法によって調製できる。付加重合体は前駆体単位、すなわち、アイソノマーの機能を含む単位に転換できる単位を担持する混合物を重合することによって調製できる。前記前駆体としては、 α -ブチル基のような、熱分解によって酸基を形成できてそれが次いでアイソノマーに中和される、容易に開裂されるエステルが挙げられる。もう一つの前駆体は、アンモニウム塩のような、加熱によって容易に揮発性のアンモニアを失って酸を生成して、その後中和することができる揮発性の塩である。

【0031】最も重要な前駆体群は酸であり、それはその後アイソノマー群に部分的にまたは完全に中和される。単量体の酸はアイソノマーの基を含む単量体より水溶性がずっと小さいから、非中和酸単位または純粋な重合体の部分的または完全中和をする単位を含む付加重合体を重合するために便利である。

【0032】付加重合体は、該重合体が調製媒体に不溶性であるなら、濾過および洗浄によって該媒体から分離できる。もし可溶性なら、沈殿剤が添加でき、重合体を濾過、洗浄、および乾燥させる。付加重合体が非水性分散体の形にあるなら、溶媒を蒸発させて重合体を粉末に粉砕させることができる。重合体の添加剤が塊状に調製されるなら、重合体の添加剤を微粉に粉砕させることができる。重合体の添加剤が水性分散液に生成されるなら、蒸発、凝集、またはスプレー乾燥によって単離可能である。この単離はPVCの存在において達成できる。たとえば、水性分散液をPVC中に蒸発させて混合物を他の添加剤の添加および混合に先立って乾燥させることができる。もう一つの方法はPVCと重合体の添加剤の水性分散液を同時単離させることである。

【0033】包装、運搬または付加重合体と塩化ビニルの重合体との混合に困難をもたらす分子量のまたは物理的な形にありうる付加重合体として、付加重合体ともう一つの重合体を混合することが望ましい。そうする一つの方法はアクリル系アイソノマー成分を予備生成した硬質の重合体の存在において重合させることである。さらに一層効率がよいのは、まず乳化重合のような方法によって付加重合体を生成し、次いで予備生成した重合体の存在においてもう一つの単量体または単量体類を重合す

10

ることである。普通は、この方法によって多段階または芯/外殻重合体が生成され、外殻または2番目に重合した重合体が第1の重合体を取り囲み、第2の重合体が十分に高い軟化温度のものであるなら、凝集、スプレー乾燥などのような手段によって自由流動性粉末の単離を助ける。多段階重合体のもう一つの段階が約60℃より高いガラス温度を有する重合体であることが好ましい。

【0034】処理上配合物の流れに逆に影響を及ぼさないように、その他段階の多段階添加剤の重量平均分子量も約100,000以下であることが好ましい。最高の効率を示すために、全く十分な量のその他段階の多段階重合体も単離を助けるために与えられることが好ましく、そのためたとえば添加剤の成分が多段階重合体の少なくとも50重量%、好ましくは多段階重合体の少なくとも70重量%であることが好ましい。

【0035】アクリル系アイソノマー段階の分散の容易さのために、主にメタクリル酸メチルに由来する単位から生成される重合体であるような、その他段階の多段階添加剤も塩化ビニルの重合体と混和できることが好ましい。

【0036】重合体添加剤は普通加工に先立つドライブレンドによりポリ(塩化ビニル)に添加される。同時に、熱分解なしにPVC加工に必要な他の重要な成分が添加される。前記安定剤はジメチルジソクチルチオグリコレートのような有機スズ化合物、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸亜鉛またはそれらの混合物のような有機酸のカルシウム-亜鉛塩、二塩基性リン酸鉛のような有機鉛化合物、有機カドミウムおよび有機バリウム化合物などである。そのような安定剤は慣例的にpHで示すと、普通PVC樹脂100部当たり約0.1〜約5部の濃度を示す。

【0037】たとえば顔料、赤外線反射顔料、染料などのような着色料；可塑剤；混合物の流動を改善したり加熱金属表面の粘着を回避することをもくろんだ、たとえばアクリル酸ブチル/スチレン/メタクリル酸メチルまたはアクリル酸ブチル/メタクリル酸メチル芯(コア)/外殻(シェル)重合体の低分子量の芯と高分子量の外殻を持つ重合体などのような他の加工助剤または潤滑剤；他の潤滑剤。たとえば長鎖脂肪酸、それらの塩、それらの長鎖エステル、低分子量ポリオレフィンなど；懸濁剤または発泡抑制剤。たとえば塩化亜鉛、有機リン化合物、など；紫外線安定剤、たとえばヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、芳香族オーヒドロキシベンゼン、など；加熱ゆがみ改良剤。たとえばポリグリセリミド、メタクリル酸イソブチルの共重合体、 α -メチルスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリルの共重合体、スチレンまたは α -メチルスチレンと無水マレイン酸および/またはマレイン酸イミドとの共重合体、など；そして他の当技術に知られている添加剤、の如き他の添加剤をドライブレンド中に与えることができ

る。

【0038】耐衝撃性改良剤もまた約3〜約20 phrの量で、与えることができる。多くの物質がPVC用耐衝撃改良剤として知られている。そのようなものとしては、たとえばポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(ステレン)、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)、ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル)などの1つまたはそれ以上の外殻を持つ、ポリ(ブタジエン)、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、などのような、ポリブタジエン系の芯からなる芯/外殻重合体が挙げられる。これらの芯/外殻重合体は非耐熱性の適用に有効な耐衝撃性改良剤である。

【0039】別の有用な分類の耐衝撃性改良剤はポリ(アクリル酸アクリレート)に基づくものであり、たとえばポリ(アクリル酸ブチル)の芯を持つ芯/外殻調整剤であり、アクリル酸ブチル重合体はホモポリマーまたはスチレン含有共重合体、さらにまたポリ不飽和単量体、たとえばジビニルベンゼン、ジメタクリル酸グリコール、ジアクリル酸グリコール、ポリメタクリル酸ポリオール類、メタクリル酸アリールなどを含む共重合体である。そのような重合体の外殻は、普通はメタクリル酸メチルまたはアクリロニトリルとスチレンの共重合体から誘導された単位に富む重合体である。

【0040】他の分類の耐衝撃性改良剤はまた、たとえばエチレン-プロピレンまたはエチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム系一段または多段重合体、またはブタジエン-アクリロニトリル、またはシリコン系エラストマー、またはエチレン-酢酸ビニルゴム、または塩素化ポリエチレンを使用することができる。

【0041】さらに一種またはそれ以上のさまざまな充填剤、補強剤または非補強剤を与えることができる。繊維質の、薄片状の、そして粉末の材料を含むそのような充填剤は約1〜約50 phr量で与えられるであろう。それらはPVCへの接着を助成するために、有機チタン酸塩または官能性シリコン添加剤のような、化学的カップリング剤を含むことができる。そのような充填剤としてはガラス繊維、ガラスフレーク、ガラス微小球、他の鉱物繊維、タルク、珪灰石、雲母など、カーボンブラック、アルミナ、シリカ、二酸化チタンなどが挙げられる。

【0042】メタクリル酸メチルから誘導された単位を含むアクリルアイオノマーはガラス繊維を含む複合PVCに添加するとき特に有用である。その結果生じた成形物は、加工の間流れに平行の方向で成形を試験するときに観察した良好な強度特性を維持するであろうが、流れの方向に垂直の方向で試験したときは加工した混合物に付加的な強度を加える。試験に対する反応のような均一性は商業加工における改良した最終使用性質

に関連があり、その点で衝撃または負荷の方向に対する測定または試験の非感受性が望まれる。

【0043】言及した如く、実際の熔融工程に先立ってPVC混合物のすべての成分を混合させることが最も一般的であるが、もし望むならば添加剤を熔融物に添加することができる。通常ドライブレンドはその後PVCが“流動する”かまたは熔融した形になるまで、たとえば強力ミキサー、たとえばBrabenderまたはパンバリのような、2本ローラミル、または押出機中で加熱およびせん断加工される。流動化した材料を次にミキサーから落させ、または圧縮成形、または再組解および再加工程に達した形にシート化させることができる。

【0044】ほとんどの用途で、過熱および劣化をもたすことなく融解物を容易に運ぶために十分な温度およびせん断条件下で通常単軸または2軸いすれかの押出機を通して融解重合体が置かれる。熔融物は次いでプレット化するためのストランドに1種またはそれ以上のダイス型を通り抜けることができ、プレットは最後に所望物品に再加工される。また一方では、熔融物は適切なダイス型を通り抜けるような操作により最終物に直接転換させることができ、フィルムまたは異形押出物品を形成する。熔融物はまた緩いおこる吹込成形のためにバリソンを形成することが可能である。熔融物はまた成形品を形成するために適切な型の中への射出により射出成形することが可能である。特に後者の操作のために、熔融物はできるだけ低い温度および加工圧で迅速にそして完全に型を満たすために流動体である必要がある。別な方法では、成形はより長くなり、どちらも不経済であり、重合体の劣化を導く温度および圧力の極端な条件を必要とするであろう。

【0045】PVC化合物の流動挙動上のアイオノマーの添加剤の効果を測定するためのいくつかの方法が存在する。第1はアクリルアイオノマーなしのPVC化合物に対して、すなわち市販品のPVC射出成形混合物に対して同様の圧力/温度条件のもと長いせん断形の型の中を成形品が充填する程度を比較することである。第2に、あまり望ましくないが、試験はそのような対照に対してそのような型を充填するために必要とする圧力を測定することである。第3は標準条件下で標準化圧力フィスを通して押出し、そのような対照に対する10分間に押出した重合体の量を測定して、メルトフローレートと測定することである。第4は粘度-せん断速度応答を得るために、毛管レオメータのような市販装置で一定温度である範囲のせん断速度にわたって測定した粘度値を比較することである。第5の方法は時間値として様々な混合温度でトルクを測定するために設計された、HaakeまたはBrabenderレオメータのような混合装置中で平衡トルク値の比較によるものである。

【0046】本発明のアイオノマーの添加剤を含むポリ(塩化ビニル)は多くの有用な形状に転換可能である。

射出成形したPVCは直接射出成形、すなわち引き伸ばし、吹き込み、などのような消費者が使用するためのそれ以上の形成を必要としない物体への成形によって多くの物体を形成するために使用することが可能である。そのような物体としては玩具、新型種目、自動車内装部品、たとえば内外装ノブ、ドアラッチおよび錠取手、コネクタ、シートベルトラッチカバー、風扇、ヒューズボックス、など、他の自動車用品、たとえばバンパー、車輪くぼみ、きせ金、機下用部品、たとえば風防ガラスワッシャーおよび他の水性流体容器、電気接続など、医学用品、たとえば注射器および栓、歯科矯正装置部品、たとえば洗浄機械のためのリフトフィルターハウジング、洗浄機械のための回転チューブまたは攪拌器、ポンプ構成要素、送風機輪、絶縁体、ファン保護グリル、スイッチハウジング、ハンドルなど、家庭用品、たとえばボール、コップ、容器、容器のふた、たとえばコーヒークップのふた、フィルムの包装箱、テープ、ディスクなど、前記録音装置の構成要素、たとえばカセット、フィルムスピンドルなど、包装用途、たとえば自動車手回り品、トレイなど、機械ハンドルの、電気プラグ、パケツ、おけ、くず入れ、洗たくご、びん底カップ、ペンキかん、たとえば炭酸飲料容器用の容器のふた、器具の部品、たとえば冷蔵庫の野菜入れ、ドアのきせ金など、および多くの他の同様な形が挙げられる。

【0047】吹込成形はまた押し出しまたは射出成形したバリソンを形成し、次いで所望の形状へバリソンをインフレーションさせて形成することにより有用物を形成するために利用することができる。こうして、びんおよび他の容器、そして多くの他の目的物を作成することができる。

【0048】アイオノマーの添加剤を含むPVC化合物はまた高温工程で分解して溶融PVCに発泡を形成させるためのガスを放出して、冷却によって発泡した形状を維持するのに十分な溶融強度を保持する、化学的発泡剤を含有することができる。ガスはまた発泡を形成するために溶融物へ注入することができる。アイオノマーの添加剤を含むPVC化合物は下記の異形形状の多くの有用物の製造に使用することが可能である。たとえば、*

A. メタクリル酸メチル (MMA) / アクリル酸n-ブチル (BA) / メタクリル酸 (MAA) = 90/10/1.7重量百分

前述した装置に窒素下で脱イオン水63.4gおよび酢酸0.27gを添加した。攪拌した溶液を80℃に加熱した。上記溶液の加熱の間、単量体乳濁液混合物を次の成分で調製した：脱イオン水40.0g、ラウリル硫酸ナトリウム3.5.7g (2.8%水溶液)、MMA 110.6g、BA 12.3g、MAA 21.5gおよびn-ドデシルメルカプタン3.1.2g。単量体混合物を振とうしながら乳化した。フラスコ中の水および酢酸溶液に、乳化した単量体混合物80gを添加した。次に過硫酸ナトリウム0.125gおよび脱イオン水10gを含む溶液

*クリップ、くつぬい、スーツケースの玉ぶち、花壇のヘリ、ドアストリッピン、とい、雨どい、波状屋根ふき材料、窓およびドアのわく、窓軌道、羽目板、たとえば自動車および家庭器具用の摩擦へこませた細片、被覆電線、緑線、排水、廃棄、通気用のパイプ、電気コンジット、導管、木材用被覆材料、たとえば自動車用の保護帯、自動車ライナー、設備構成要素として、たとえばライナー、蝶番、ふち飾り、トレイなど、梁カバー、消費飲料のためのストロー、槽、波形管類、たとえば植

10 物用のささえ棒、スキーのストックなどが挙げられる。
【0049】添加剤重合体はまたアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂などのような、相溶可能な他の重合体とPVC配合物を加工するのに有用であろう。

【0050】

【実施例】制限する意図なしで、次の実施例を本発明のいくつかの実施態様を説明するために提供する。

【0051】実施例1〜4は本質的に非酸化物 (0.1部/100以下) から (共) 重合体中に (メタ) アクリルエステルおよび他のビニル単量体 (たとえばスチレン) 20 100部に基づいて、カルボン酸約1.0部/100 (phr) を含む共重合体の合成を記述する。分子量は重合体の酸を含まない成分100部に基づいて、n-ドデシルメルカプタン (n-DDM) 連鎖移動剤1.5〜1.0phrの使用により制御される。すべての重合体は、典型的に窒素ガスブランケットのもとで機械式攪拌機、水浴凝縮器、および温度計を備え付けた31.4ツブ、丸底フラスコ中の乳化重合により調製した。

【0052】すべての重合体はそれらの組成中に少なくとも30重量%の (メタ) アクリル酸塩エステルを含有する。用語“リッチ (rich)”はそれように明示した単量体の少なくとも50重量%重合体を使用したことを示す。これらの実施例の酸を含有する重合体は以下に記述される中和手順により生成されたアクリル系アイオノマーの前駆重合体である。

【0053】実施例 1

共重合したカルボン酸を持つメタクリル酸メチルリッチ重合体

をフラスコへ添加した。10分間以内で、発熱を観察し、最高温度は普通86〜90℃に達した。反応完了後、単量体乳濁液混合物の残りを3時間わたって徐々に添加した。同時に、過硫酸ナトリウム1.125gおよび脱イオン水160gの溶液を3時間わたって反応フラスコに別々に添加した。この添加期間中温度を80〜83℃に調節した。徐々の添加を完了した後、反応混合物を80℃で30分間攪拌した。30分間の終わりに、生成物を冷却しいくらかのゲルを除去するために濾過した。重合体をMMA重合体検定に基づく、ゲル透過クロマト

15

グラフィーにより特徴づけ、実施例1. Aの分析は重量平均分子量(Mw) 27,600を得た。

【0054】実施例1. Bから1. Jを次の単量体およびn-DDM混合物を用いる以外実施例1. Aに記述し*

実施例	単 量 体 組 成				分子量($\times 10^3$)
	MMA	BA	MAA	n-DDM	
1. B	90	10	3.44	10	5.0
1. C	90	10	3.44	5.0	11.5
1. D	70	30	1.72	2.5	30
1. E	90	10	1.72	5.0	12.6
1. F	90	10	5.00	5.0	12.1
1. G	90	10	0.86	1.5	45
1. H*	50	0	1.72	2.0	52
1. I	90	10	3.44	2.5	30
1. J	90	10	6.88	2.5	30

* 注：実施例1. Hはスチレン50部を含む。

【0056】実施例 2

1.0重量%以下のメタクリル酸(MAA)を含むBA重合体の調製

A. BA/MAA=100/5.7重量百分の共重合体

前述した同様の装置に、室素下、脱イオン水453gおよび酢酸(2重量%水溶液として)12gを仕込んだ。攪拌しながら、混合物を55℃に加熱した。上記溶液の加熱の間に単量体乳液混合物を次の成分を使用して調製した。すなわち脱イオン水450g、ラウリル硫酸ナトリウム(25.8%水溶液)23.26g、アクリル酸n-ブチル1135.7g、メタクリル酸64.32gおよびn-ドデシルメルカプタン30g。単量体混合物を振とうして乳化した。フラスコ中の水/酢酸混合物に、乳化した単量体混合物102gを添加した。次に次の溶液を添加した。すなわちスルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒドの5%水溶液48gおよびt-ブチルヒドロペルオキシドの5%水溶液14.4g。10分間以内で、発熱を観察し最高温度は典型的に65~68℃に達した。反応完了後、スルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド(5%水溶液として)5.25gとt-ブチルヒドロペルオキシド(5%水溶液として)2.23gを添加した。15分間以内にもはや発熱を観察しない時、混合物は55℃に冷却した。55℃で、単量体乳液の残りラウリル硫酸ナトリウム(25.8%水溶液として)13.95gを十分に混合し混合物を3時間わたって徐々に反応器に添加した。同時に、スルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド(5%水溶液として)48gおよびt-ブチルヒドロペルオキシド(5%水溶液として)108gを3時間わたって反応フラスコに別々に添加した。この添加期間の間に、混合物の温度は徐々に69~72℃に達した。徐々に添加を完了し

*た手順を経て調製し、次の分子量を得た。

【0055】

【表1】

た後、反応混合物を65℃で15分間攪拌した。15分間の終わりに、生成物を冷却しゲルを除去するために濾過した。重合体をゲル透過クロマトグラフィーによって特徴づけ重量平均分子量29,000を得た。

【0057】実施例2. Bを次の単量体混合物、すなわち100BA/2.8MAA重量百分で、n-DDM 2.5phrとともに同時に調製し、Mw 28,000の共重合体を得た。

【0058】実施例 3

酸を含まない、すなわちMAAのないMMAリッチの比較例の調製

A. MMA/BA=90/10重量%百分

前述した装置に室素ブランケットのもと攪拌しながら、脱イオン水634gおよび酢酸0.27gを仕込んだ。溶液を80℃に加熱した。上記溶液を加熱しながら、単量体乳液混合物を次の成分を使用して調製した。すなわち、脱イオン水400g、ラウリル硫酸ナトリウム(28%水溶液)35.7g、メタクリル酸メチル1125g、アクリル酸n-ブチル125gおよびn-ドデシルメルカプタン62.5g。単量体混合物を振とうして乳化した。フラスコ中の水/酢酸混合物に乳化した単量体混合物80gを添加した。過硫酸ナトリウム0.125gおよび脱イオン水10gを含む溶液をその後フラスコに添加した。10分以内で、発熱を観察し最高温度は86~90℃に達した。反応が完了した後、単量体乳液混合物の残留物を3時間わたって徐々に添加した。同時に、過硫酸ナトリウム1.125gおよび脱イオン水160gの溶液を別々に反応フラスコへ添加した。3時間の添加期間の間、温度を80~83℃に調節した。徐々に添加が完了した後、反応混合物を80℃で30分間攪拌した。30分間の期間の終わりに、生成物を冷却し、ゲルのような、少量の粒状物質を除去する

17

ためにチーズクロスを通して濾過した。重合体の分子量を重量平均分子量(Mw) 11,000および数平均分子量(Mn) 4,300を示すゲル透過クロマトグラフィーにより特徴づけられた。

【0059】比較例 3. Bを次の単量体混合物、すなわち 70 MMA/30 BAをn-DDM 2.5phrとともに使用して同様に調製し、重量平均分子量30,000を得た。

【0060】実施例 4

酸を含まない、すなわちMAAのないBAの比較例の調製

A. BA=100%重量成分

記述した実施例 1. Aで使用した同様の装置に、室素下、脱イオン水453gおよび酢酸(2%水溶液として) 12gを添加した。攪拌しながら、混合物を55℃に加熱した。加熱する間に、単量体乳濁液混合物を次の成分を含ませながら調製した：脱イオン水448.2g、ラウリル硫酸ナトリウム溶液(2%水溶液) 23.26g、アクリル酸ブチル 1200gおよびn-ドデシルメルカプタン30gである。この乳濁液混合物から、102gを反応容器に55℃で仕込んだ。攪拌しながら、スルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド5%水溶液48gおよび α -ブチルヒドロペルオキシド5%水溶液14.4gをフラスコに添加した。20分以内で、69℃までの発熱を観察した。発熱後、スルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド5%水溶液5.25gおよび α -ブチルヒドロペルオキシド5%水溶液2.23gを添加した。なお一層の発熱を観察しなくなったとき、反応混合物は55℃に冷却した。55℃で、残っている単量体混合物およびラウリル硫酸ナトリウム溶液(2%水溶液) 13.95gを十分混合し3時間で反応容器に添加した。同時に、次の2種類の溶液をまた3時間にわたってフラスコに添加した。すなわち、スルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド5%水溶液48gおよび α -ブチルヒドロペルオキシド5%水溶液108g。反応混合物の温度は徐々に67~74℃に上昇させた。余々の添加が完了後、混合物を15分間65℃で攪拌した。次にスルフォキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド5%水溶液9.6gおよび α -ブチルヒドロペルオキシド5%水溶液4.8gのチェーサー開始剤の組合せを添加した。15分間以内でもはや発熱を観察しないとき、混合物を冷却した。生成物をゲル透過クロマトグラフィーにより特徴づけ、Mw 43,000を得た。

【0061】実施例 5

酸を含んでいる重合体の中和

酸を含んでいる重合体乳濁液または前もって単離した重合体の溶液に適切な塩基の徐々の添加により実施例 1および2の酸を含んでいる重合体を部分的にまたは完全に中和した。乳濁液から重合体の単離は慣例的な凍結乾燥によってされた。

18

【0062】このように、カルボン酸ナトリウムを生じするための酸を含んでいる重合体の乳濁液における中和の一実施例を5重量%水溶液の水酸化ナトリウムを使用して行なった。中和が起こる温度は重合体中の酸濃度により変化する。酸濃度が2%以下であるとき中和を80℃で行ない、酸濃度が2%以上4%以下であるとき中和を55~60℃で行なった。酸濃度が約4%より高いときは、以下に記述されるように、溶媒として2-ブタノン、中和剤金属アルコラートおよび沈殿剤としてヘキサンを使用して、中和を溶液中で都合よく行なった。

【0063】100%中和したアイソノマーの調製を実施例 1. Aで使用した手順によりカルボン酸ナトリウムを生成することで例示した。従って、重合体実施例 1. Aを含んでいる乳濁液596部に脱イオン水104部を添加した。希釈した乳濁液を攪拌しながら80℃に加熱した。徐々に、水酸化ナトリウム2.5部および脱イオン水47.5部を含む溶液を乳濁液混合物と混合し、連続的に60分間攪拌してその時混合物のpHは約1.0~1.05単位で安定化した。混合物を冷却し重合体を慣例的な凍結乾燥手順により単離した。その結果生じた粉末を0.1重量%以下の非中和酸を示す酸滴定により特徴づけ、158.5cm²/gにカルボン酸塩の特徴赤外線吸収ピークを示した。

【0064】溶液中で部分的にまたは完全に中和したカルボン酸塩の溶液の調製は実施例 1. AのMMAリッチ共重合体のカルボン酸マグネシウムを形成するための手順により例示した。従って、メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル/メタクリル酸(90/10/1.72)、実施例 1. Aのターポリマー100部を2-ブタノン150部に溶解した。攪拌しながら、マグネシウムエトキシド1.14部およびメタノール9.5部の溶液をブタノンターポリマー溶液にゆっくり添加した。反応が完了したとき、溶液粘度は顕著に増加した。重合体はヘキサン231部の添加により溶液から沈殿した。次にヘキサン132部でさらに洗浄した重合体半固形物から溶媒を静かに傾け出した。重合体を真空下50~55℃で乾燥し、1570cm⁻¹にカルボン酸塩の赤外線吸収ピークの特徴を有する固形物を得た。重合体の酸含有量が約4phrを超えた時、溶液中のアルカリ性またはアルカリ土類カルボン酸塩の調製のために同様の手順を使用した。

【0065】実施例 6

ポリ(塩化ビニル)化合物マスターバッチの調製 PVC化合物のマスターバッチを後で配合したアクリル系アイソノマーを除外した、以下のA~Dの処方により調製した。以下のPVC組成物をおおよそ7kg容量で強力Flexブレンド中で配合した。組成物中の成分の添加の順序および添加したときの対応する温度は、PVC樹脂(室温)、加熱安定剤(43~49℃)、潤滑剤(55℃)、可塑剤(65℃)、衝撃性改良剤および

19

20

加工助剤（61℃）および顔料（82℃）である。配合
のピーク温度を100℃以下に保持した。全成分を添加
し十分に混合した後、混合物を55～60℃に冷却し、
処方するPVC/アイオノマー配合物の試験および評価*

*のための次の使用の前にブレンダーから吐出した。P V
Cマスターバッチ処方A～Dを以下に表示する。

【0066】

【表2】

PVC組成物マスターバッチの処方

処方	成分	部数	註
A	PVC(K80)	100	K値60の市販PVC、Geon 85 (BF グッドリッチ社)
	熱安定剤	2	モノ/ジメチルスズビス（2-エチルヘキシルチオグリコレート）；TM 181（モートンチオコール社）
	潤滑剤	2.7	モノステアリン酸グリセロール；Aldo MS（ロンザ社）
	潤滑剤	0.3	ポリエチレンワックス；AC 623A（アライドケミカル社）
	アクリル系耐衝撃性改良剤	15	架橋低T _g 芯とグラフト高T _g 外殻を持つアクリル系耐衝撃性改良剤；EM 355（ロームアンドハース社）
	潤滑加工助剤	1.0	E 175（ロームアンドハース社）
	二酸化チタン	1.5	白色顔料
B	20%ガラス繊維補強市販PVC	100	Geon 87803 (BF グッドリッチ社)

【0067】

【表3】

21			22
処方	成分	部数	注
C	PVC(K60)	100	K値60の市販PVC、Geon 85 (BF グッドリッチ社)
	熱安定剤	2	モノノジメチルスズビス (2-エチルヘキシルチオグリコレート) ; TM 181 (モートンチオコール社)
	潤滑剤	1.0	モノステアリン酸グリセロール ; Aldo MS (ロンザ社)
	潤滑剤	0.3	ポリエチレンワックス ; AC 629A(アライドケミカル社)
	アクリル系耐衝撃性改良剤	8.0	低Tg芯とグラフト高Tg外皮を持つアクリル系耐衝撃性改良剤 ; KM 355 (ロームアンドハース社)
	アクリル系加工助剤	1.0	K 120N (ロームアンドハース社)
	二酸化チタン	1.5	白色顔料

【0068】次の処方Dは分散性試験に使用される。その処方はその結果に対するスクリーニング試験における

【0069】

非分散ゲルの出現を誇張するためにデザインされたもの*

【表4】

処方	成分	部数	注
D	PVC(K67)	100	K値67の市販PVC、Geon 103 EPF 76 (BF グッドリッチ社)
	熱安定剤	2.5	モノノジメチルスズビス (2-エチルヘキシルチオグリコレート) ; TM 181 (モートンチオコール社)
	可塑剤	5.6	エポキシ化大豆油 ; Paraplex 6-62 (C.P. ホール社)
	可塑剤	50	フタル酸ジイソデシル

【0070】実施例 7

アクリル系アイオノマーとPVCの配合物の調製

アクリル系アイオノマー試料および関連した比較対照試料を加工前に小型Waringブレンダー中で処方したPVC化合物と標準的にドライブレンドした。しかし、アイオノマーのTgが室温または室温以下であるとき、アイオノマーの優先的単離なしにPVC化合物にアイオノマーを含んでいる乳濁液の直接添加を行なうことが好都合である。Waringブレンダー中におけるアイオノマー乳濁液とPVC化合物の混合後、濃縮配合物を次いで60℃の真空炉で乾燥し残留水分を除去した。

【0071】実施例 8

PVC配合物の試験

本実施例はアイオノマーおよびその配合物に行なった様々な物理的試験を記述する。

40 【0072】A. 平衡トルクによる溶融粘度試験
実施例7で記述したように混合した、所定のPVC組成物および明記した量のアクリル系アイオノマーのドライブレンドを、試料60gを使用して170~180℃および50rpmの一定回転速度のHaakeトルクレオメータで試験した。この条件のもと8~10分間の試験時間で測定した、平衡状態のトルクを記録した。

【0073】B. 熱安定性試験
試験Aと同様のドライブレンドをまたHaakeトルクレオメータで試験した。熱安定性試験のための条件は195℃および40rpmの一定ロー速度を使用した。試験A

23

と同様に、この条件のもと8〜10分間の試験時間で測定した、トルク最高値に達する時間および平衡状態のトルクを記録した。平衡状態に達した後、トルクが平衡値以上の200 meter-gramに増加するまで材料にさらに溶融加工を受けさせた。このトルク増加までの時間を劣化までの時間として記録した。

【0074】C. 毛管粘度計による溶融粘度試験
ベレットまたは顆粒を毛管溶融粘度試験に使用した。ベレットを押し出しおよび造粒により生成し、顆粒を摩砕および成形、続いて造粒により得た。190〜200℃でGoettfert毛管粘度計による測定開始前に試験される混合物に通常3分間予熱を与えた。毛管は直径に対して30:1の比を越える長さを持っていた。生粘度データをRabinowitsch補正方程式により補正した。

【0075】D. PVC中のアイオノマー分散性試験
前述したように、163℃の2本ロールミルにより調製した、PVC（処方D）/アイオノマー配合物84.1gを使用してPVC中のアイオノマーおよび比較試料の相対分散性の比較を行なった。ロールの速度は前ロールが26rpmであり後ロールが20rpmである。粉末が可塑化したシートになったとき、材料を切りとって合計2分で4つに折り重ねた。シートの1片を次に切り離し、手で約40cmからおおよそ80cmまで引き伸ばした。非分散加工助剤のゲル-様粒子の量を1〜10の定性スケールで評価した。その中で1は優秀であり10は不十分であった。

【0076】E. アイオノマーとPVC配合物の物理的性質試験
明記した処方および実施例のアイオノマーの配合物およ

24

び比較試料それぞれを2本ロールミルで5分間176℃で摩砕し、176℃および圧力64,000kgで3mmの厚さの板に圧縮成形した。物理的性質を次いで十分明確に規定した試験手順に従って試験した。すなわち、ノッチ付きまたはノッチなしアイゾット衝撃強度（ASTM D256）、熱変形温度（DTUFL; ASTM D648）、引張り特性（ASTM D638）および曲げ物性（ASTM D790）が含まれる。

【0077】実施例 9

10 射出成形

配合物を所定のマスターバッチ処方のPVCおよび明記した濃度のアクリル系アイオノマーまたは比較対照を使用して調製した。処方Cで、ドライブレンドを押し出し2軸押出機で次の条件のもとに造粒した。すなわち、150、160、165、165および170℃のバレル温度および80rpmのスクリュウ速度。乾燥ベレットを次いで次の設定でArburg 270-90-350射出成形機により射出成形した。すなわち、146、171、177および196℃のバレル温度、400rpmのスクリュウ速度および32℃の成形温度。

【0078】実施例 10

PVC中のアイオノマーの相対的粘度低下効果
表5のデータは処方Aに基づく配合物中のPVCに対し10phrの選ばれたアイオノマーの相対的な溶融粘度低下効果を示す。粘度は部分的に中和した、アイオノマーのカルボン酸ナトリウムの混合によって実質的に低下した。

【0079】

【表5】

PVC(処方A)の熔融粘度に対す
るアクリル系アイオノマーの効果

混合物の実施例番号	10A	10B	10C	10D	10E
アイオノマーの実施例番号	—	1B	1C	1A	1D
アイオノマーの組成：					
メタクリル酸メチル	—	90	90	90	70
アクリル酸ブチル	—	10	10	10	30
メタクリル酸	—	3.44	3.44	1.72	1.72
重量平均分子量 (10 ³)	—	5	11.5	28	30
中和、% (註1)	—	30	33	20	33
カチオン	—	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺
処方AのPVCに対する アイオノマーのphr	0	10	10	10	10
平衡トルク(N-W) (註2)	15.1	13.5	13.7	14.5	13.2
次のせん断速度での200℃ での毛管粘度 (Pa-sec)					
100 s-1	3006	2444	—	2596	2351
1000 s-1	506	433	—	462	426
10000 s-1	53	57	—	60	57

【0080】註1：合成実施例のカルボン酸含有重合体を上文に記述した中和方法によって水酸化ナトリウム水溶液を使用して表に示した程度まで中和した。

註2：平衡トルクは実施例8に記述したように測定した。混合ポウルは180℃、ロータ速度50 rpm、8分で記録したトルクの測定値である。

【0081】実施例 11
アイオノマー/PVC配合物の物理的性質表6のデータ

は処方AのPVCに対する高使用濃度、14 phrのアクリル系アイオノマーがPVCのガラス温度や熱変形温度を減ずることなく、一方引張特性を増大して衝撃強度をほんの控え目に減少することを証明した。配合実施例10A、11Eおよび11Fはアイオノマーを含まないまたは添加剤を含まない有用な比較を提供した。

【0082】

【表6】

PVC (処方A) の物理的性質に對
するアクリル系アイオノマーの効果

混合物の実施例番号	10A	11A	11B	11C	11D	11E	11F
アイオノマーの実施例番号	—	1B	1C	1A	1D	3A	3B
アイオノマーの組成:							
メタクリル酸メチル	—	90	90	90	70	90	70
アクリル酸ブチル	—	10	10	10	30	10	30
メタクリル酸	—	2.44	3.44	1.72	1.72	0	0
重量平均分子量(10 ³)	—	5	11.5	28	30	11	30
中和、%	—	100	100	100	100	—	—
カチオン	—	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	—	—
PVCに對するphr	0	14	14	14	14	14	14
<hr/>							
ガラス転移温度、℃	78.1	76.6	78.5	79.2	77.6	75.3	77.2
DTUFL、℃	58.6	60.0	62.6	62.3	57.3	60.4	58.8
引張降伏応力、MPa	38.5	44.9	44.5	42.1	39.7	45.0	43.7
引張モジュラス、GPa	1.81	2.18	2.14	2.10	1.93	2.10	2.05
23C(J/10) での3.2mm ノッチ有リアイゾット 衝撃強度	1249	923	955	1142	993	811	1009

【0083】実施例 12

処方CにおけるBAリッチアイオノマー

表7のデータは処方CのPVCの粘度低下と衝撃特性に
對する部分的に混合できる、BAリッチアイオノマーに
よって付与される増強効果を証明した。PVC配合物中
にアイオノマーのない、および配合物中に類似した、し

かし酸のない、部分的に混合できる重合体を持つ比較例
も含めた。試料を実施例9に記述したように射出成形し
た。

【0084】

【表7】

PVC (処方C) の溶解粘度と物理的性質に対する
部分的共感性を持つアクリル系アイオノマーの効果

混合物の実施例番号	12A	12B	12C	12D
アイオノマーの実施例番号	—	2B	2A	4A
アイオノマーの組成: アクリル酸ブチル メタクリル酸	— —	100 2.8	100 5.7	100 0
重量平均分子量 (10 ³)	—	29	28	43
中和、%	—	100	100	—
カチオン	—	Na ⁺	Na ⁺	—
pH	0	5	5	5

次のせん断速度での200℃
の毛管粘度 (Pa·sec)

50 s ⁻¹	2999	1652	1968	1434
200 s ⁻¹	1358	931	997	754
1000 s ⁻¹	434	341	348	305

DTUFL、℃

非徐冷	66.8	66.6	68.3	67.9
80℃で徐冷	70.9	71.5	71.9	70.5

引張降伏応力、MPa	50.54	44.89	45.44	43.71
引張モジュラス、GPa	2.43	2.25	2.11	2.25
破断伸度、%	113	103	94	62
曲げモジュラス、GPa	2.76	2.48	2.50	2.48

23℃のアイゾット衝撃特性

延性破壊、J/m	1286	1089	1382	998
脆性破壊、J/m	187	—	—	356
延性破壊、%	20	100	100	40

10℃のアイゾット衝撃特性

	66.2	153	138	155
--	------	-----	-----	-----

【0085】実施例 13

ガラス繊維強化PVCにおけるアイオノマーの効果
表8のデータはガラス繊維強化PVC (処方B) の粘度
低下、引張りおよび衝撃特性に対してMMAリッチアイ
オノマーによって付与される有利な効果を証明した。横

方向の衝撃特性が特に顕著であった。比較例 (混合物例
13A、DおよびE) を含めた。

【0086】

【表8】

ガラス繊維強化PVC（処方B）の溶解粘度と物理的性質に対するアクリル系アイオノマーの効果

混合物の実施例番号	13A	13B	13C	13D	13E
アイオノマーの実施例番号	—	1C	1C	3A	3A
アイオノマーの組成：					
メタクリル酸メチル	—	90	90	90	90
アクリル酸ブチル	—	10	10	10	10
メタクリル酸	—	3.44	3.44	0	0
重量平均分子量（10 ³ ）	—	11.5	11.5	10.8	10.8
中和、%	—	100	100	—	—
カチオン	—	Na ⁺	Na ⁺	—	—
phr	0	5	10	5	10

190℃の平衡トルク(N-K) 8.72 7.84 9.02 6.86 7.64

次のせん断速度での190℃
の毛管粘度 (Pa·sec)

25 s-1	3985	3190	2759	3045	2647
128 s-1	1763	1525	1392	1437	1270
1760 s-1	293	270	260	264	249

機械的性質：

機械加工方向：

DTUFL、℃	73.6	72.7	72.3	71.6	71.7
破壊引張応力(MPa)	69.16	67.98	68.67	64.61	54.53
引張モジュラス(GPa)	4.84	4.44	4.19	4.08	3.57
アイソット衝撃値(J/M)					
ノッチあり	67.8	71.0	60.3	56.6	47.0
ノッチなし	427	432	416	299	342

横方向：

アイソット衝撃値、J/M					
ノッチあり	32.0	41.1	36.8	37.9	28.8
ノッチなし	267	336	315	267	213

〔0087〕表9のデータは処方Bのガラス繊維強化PVCに対して5phrの他の実施例のMMAリッチアイオノマーによって付与される機械的性質の改良を証明し

た。

〔0088〕

〔表9〕

ガラス繊維強化PVC(処方B)の物理的性質
に対するアクリル系アイオノマーの効果

混合物の実施例番号	13A	13F	13G	13H	13I	13J	13K
アイオノマーの実施例番号	—	1E	1B	1F	1G	1A	1H
アイオノマーの組成:							
メタクリル酸メチル	—	90	90	90	90	90	50
アクリル酸ブチル	—	10	10	10	10	10	0
ステレン	—	0	0	0	0	0	50
メタクリル酸	—	1.72	3.44	5.00	0.86	1.72	1.72
重量平均分子量(10^3)	—	12.6	11.5	12.1	45	28	52
中和、%	—	100	100	100	100	100	100
カチオン	—	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Wg ²⁺	Na ⁺
phr(PVCに対する)	0	5	5	5	5	5	5

機械的性質:

機械加工方向

破壊引張応力(MPa)	68.3	69.5	68.0	69.2	71.0	74.7	70.7
引張モジュラス(GPa)	4.79	4.84	4.79	5.16	4.14	4.47	4.47

3.2mmノッチあり

アイゾット衝撃値 (J/M)	58.7	—	66.7	—	61.4	62.5	48.6
-------------------	------	---	------	---	------	------	------

3.2mmノッチなし

アイゾット衝撃値 (J/M)	331	347	384	342	390	374	374
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

横方向

破壊引張応力(MPa)	36.0	43.3	44.78	43.6	—	—	—
引張モジュラス(GPa)	2.59	2.81	2.81	2.94	—	—	—

3.2mmノッチなし

アイゾット衝撃値 (J/M)	214	240	278	203	235	256	192
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

【0089】実施例 14

有用濃度より高濃度のアイオノマーの効果

表10のデータはアイオノマーの酸の濃度が高過ぎるなら、PVCの熱安定性が減少してアイオノマーの分散が

遅らされるというPVC混合物の特性に対する潜在的に有害な効果を証明した。

【0090】

【表10】

処方AおよびDを使用した加工性に対する酸の濃度の効果

アイオノマーの実施例番号	—	1A	1I	1J
アイオノマーの組成:				
メタクリル酸メチル	—	90	90	90
アクリル酸ブチル	—	10	10	10
メタクリル酸	—	1.72	3.44	6.88
重量平均分子量 (10 ³)	—	28	30	30
中和、%	—	100	100	100
カチオン	—	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺

○195℃の処方Aについて

混合物の実施例番号	10A	14A	14B	14C
PVCに対するアイオノマーのphr	0	10	10	10
溶融までの時間、秒	24	14	16	24
平衡トルク (N-M)	9.8	9.4	9.6	11.7
分解するまでの時間、分	27	30	27	25

○処方Dについて

混合物の実施例番号	14D	14E	14F	14G
PVCに対するアイオノマーのphr	0	10	10	10
任意の格付けの非分散ゲル (1 = 最小量のゲル)	6	6	6.5	>10

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/04	K J D	7167-4 J		
C 0 8 L 27/06	L E R	9166-4 J		
	L E W	9166-4 J		
/// (C 0 8 L 27/06 33:00)				
(C 0 8 L 27/06 25:04)				
B 2 9 K 27:06		4 F		
C 0 8 L 27:06				